

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-116989

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 3 C 17/25		A 7003-4G		
B 0 5 D 1/18		8616-4D		
C 0 3 C 17/30		B 7003-4G		
C 0 8 J 7/04		Z 7258-4F		
C 0 9 K 3/18	1 0 1	8318-4H		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 3 頁)

(21)出願番号 特願平3-175782

(22)出願日 平成3年(1991)6月21日

特許法第30条第1項適用申請有り 1991年5月22日、社団法人日本セラミックス協会発行の「社団法人日本セラミックス協会1991年会講演会予稿集」に発表

(71)出願人 000148689

株式会社村上開明堂
静岡県静岡市宮本町12番25号

(71)出願人 000218708

土谷 敏雄
埼玉県春日部市増田新田467番地21

(72)発明者 土谷 敏雄

埼玉県春日部市増田新田467-21

(74)代理人 弁理士 朝倉 正幸

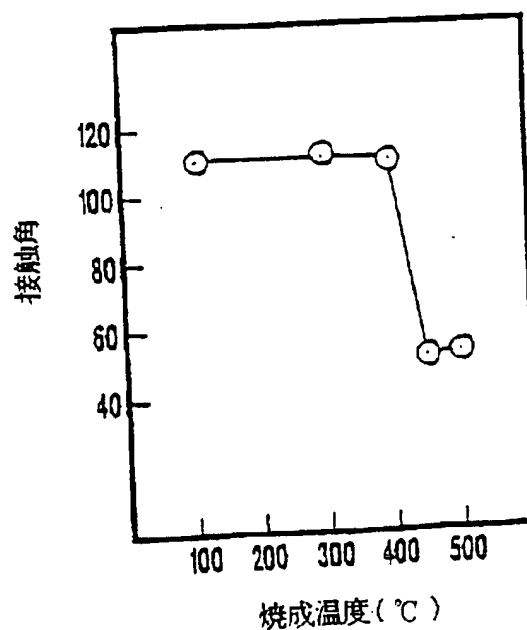
(54)【発明の名称】 撥水性薄膜の作製法

(57)【要約】

【目的】 各種基板上に水との接触角110°以上の強固な撥水性薄膜を作製する。

【構成】 水、溶媒、加水分解触媒、シリコンアルコキシド、フッ素含有アルコキシドを出発薬品とし、ゾルゲル法により硝子基板上に撥水性薄膜を作製する。2-ブタノール、エチレングリコール、水、塩酸をいれ、室温で攪拌して均一にする。この溶液を攪拌させながらオルトケイ酸エチルを少しずついれ、室温で1時間攪拌した。次に溶液を攪拌させながらフルオロシリコンを少しずついれ、室温で1時間攪拌した。これを1日静置させコーティング溶液とし、この溶液に各種基板をディップして引上げ、100℃で1時間保持、160℃で10分保持、200℃で1時間保持したのち、焼成温度である400℃で10分～60分かけて熱処理して薄膜を作製した。

接触角の焼成温度依存性



【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、溶媒、加水分解触媒、シリコンアルコキシド、フッ素含有アルコキシドを出発薬品とし、ゾルーゲル法により基板上に強固な撥水性薄膜を作製することを特徴とする撥水性薄膜の作製法。

【請求項2】 シリコンアルコキシドとしては、テトラメトキシシラン $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトライソプロポキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、テトラノルマルブトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの1種もしくは2種以上を使用し、フッ素含有アルコキシドとしては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ($n=0, 5, 7$) または $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ($n=0, 5, 7$) を使用することを特徴とする請求項1記載の撥水性薄膜の作製法。

【請求項3】 所定の容器に2-ブタノール、エチレングリコール、水、塩酸をいれ、室温で攪拌して均一にし、この溶液を攪拌させながらオルトケイ酸エチルを少しずついれ、室温で1時間攪拌し、次に溶液を攪拌させながらフルオロシリコンを少しずついれ、室温で1時間攪拌し、これを1日静置させコーティング溶液とし、この溶液に基板をディップして引上げ、100℃で保持し、その後、焼成温度である400℃で10分～60分かけて熱処理して薄膜を作製することを特徴とする請求項1記載の撥水性薄膜の作製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は撥水性薄膜、特にゾルーゲル法によるフッ素含有 SiO_2 撥水性薄膜の作製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ゾルーゲル法でコーティング膜を作製するにはふつうディップコーティングを利用する。金属アルコキシドあるいはその他の化合物を含む溶液を使うことにより基板全体にわたって均一なコーティング膜を容易に作製することができ、機械的および化学的保護、光学的特性、電磁気特性、触媒特性のような機能特性を与えるのに非常に有用である。この中で、化学的保護機能コーティング膜についてみると、例えば溶融アルミメッキ鋼板のごとき金属基板の耐酸化性、耐食性を向上させるため、オクチル酸ジルコニウムの $n\text{-BuOH}$ 溶液に少量のフルオロアルキルシランを添加し、熱処理により薄膜を作製し、水との接触角105度が得られたという報告がある(K. Izumi, H. Tanaka, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohgo and T. Minami, Abst, 5th Intl. Sol-Gel Workshop: Riode Janeiro, Brazil, 1989 講演番号D3-6)。この報告は耐酸化性という観点からジルコニア系薬品を用いて薄膜を作製しており、基板が金属に限られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記報告では耐酸化性、耐食性という観点からジルコニア系薬品を出発原料としており、基板が金属に限られている。このような手法を硝子基板に適用するとジルコニアの屈折率の関係から無色透明の膜が得られにくく、シリカの無色透明な膜に比べ耐久性が劣ることが知られている。本発明は硝子、プラスチック、金属などの各種基板上に無色透明で強固な撥水性薄膜(水との接触角110度以上)を作製することを目的とする。本発明は、例えば自動車用硝子、バックミラー、ビル・建築用硝子など撥水性・防汚性の要求される硝子や、眼鏡ガラス、プラスチックレンズなどにも応用が可能である。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため本発明は、水、溶媒、塩酸などの加水分解触媒、シリコンアルコキシド、フッ素含有アルコキシドを出発薬品とし、ゾルーゲル法により基板上に強固な撥水性薄膜を作製することを特徴とするものであり、 SiO_2 の表面にフッ素結合を有する強固な耐久性と撥水性をもつ薄膜を作製することが可能である。

【0005】 本発明において、シリコンアルコキシドとしては、テトラメトキシシラン $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、テトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、テトライソプロポキシシラン $\text{Si}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、テトラノルマルブトキシシラン $\text{Si}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$ などの1種もしくは2種以上を使用することができ、フッ素含有アルコキシドとしては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ ($n=0, 5, 7$) または $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ($n=0, 5, 7$) を使用できる。溶媒としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ブタノール(4種の異性体を含む)、プロパノール(2種の異性体を含む)、アセトン等が使用できる。加水分解触媒としては、各種の酸が用いられる。

【0006】 成膜方法としては、ディップ法、スピニング法、超音波スプレー法などが適用できる。コーティング膜を成膜するための焼成温度は、400℃以下とする。出発薬品の組合せにより温度設定条件は異なるが、乾燥ゲルのTG(熱重量測定法)、DTA(示差熱分析法)により測定したところ、例えばテトラエトキシシラン、水、塩酸、エチレングリコール、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ を用いた場合、100℃で保持し、400℃1時間以内の多段階焼成とするものである。

【0007】

【実施例1】 プロピレンビーカーに2-ブタノール15モル、エチレングリコール1モル、純水10モル、塩酸0.03モルをいれ、室温で攪拌して均一にする。この溶液を攪拌させながらテトラエトキシシラン1モルを少しずついれ、室温で1時間攪拌した。次に溶液を攪拌さ

せながらフルオロシリコン ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SiCl}_3$) 0.05モルを少しずつ入れ、室温で1時間攪拌した。これを1日静置させコーティング溶液とし、この溶液に各種基板(硝子、金属)をディップして引上げ、100℃で1時間保持、160℃で10分保持、200℃で1時間保持したのち、焼成温度である400℃まで10分～60分かけて熱処理して薄膜を作製した。

【0008】作製した薄膜について下記耐久試験を行った。

- | | |
|------------|---|
| 1. 煮沸試験 | 沸騰水中浸漬 5時間 |
| 2. 耐温水試験 | 50℃温水浸漬 240時間 |
| 3. 耐湿試験 | 60℃ 95%RH以上 800時間 |
| 4. 屋外暴露試験 | 屋外に水平に放置する。1年以上変化なし。 |
| 5. 紫外線暴露試験 | 63℃(BP温度) サンシャインウェザーメーター1000時間 |
| 6. 耐摩耗試験 | 荷重300g/cm ² 、40往復/分(綿300番ネル布) 4000往復 |
| 7. 耐摩耗試験 | 自動車用ガラスクリーナー液を含んだネル布2000回往復 |

なお、接触角の焼成温度依存性を示すと、図1のとおりに400℃以上ではC-F結合の熱分解が起って接触角は

著しく低下するが、400℃までの焼成では接触角110°の薄膜が得られ、初期の水との接触角110°とほぼ同じであった。また、従来知られている撥水性薄膜と比較し、本発明で得られた薄膜は格段の耐久性を有していた。

【0009】上記コーティング溶液を調製するときに均一でクラックがなく、強く基板に結合したコーティング薄膜を作製するためには、溶液全体が均一であること、溶液中でテトラエトキシシランなどのオルトケイ酸エチル中の $\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ が加水分解して十分な $\text{Si}-\text{OH}$ が存在すること、の条件が必要である。そのため、オルトケイ酸エチルを1度にいれてしまうと、部分的に加水分解が進行して均一な膜は得られない。同様に、フルオロシリコンを少しずつ入れ十分に攪拌して全体が均一であるようにし、1日静置させ、加水分解を進行させる。攪拌した直後のコーティング溶液は、加水分解が不十分であり均一な膜はつかなかった。本実施例では、2-ブタノールとエチレングリコールとの混合溶媒を用いているが、これは高沸点溶媒を用いることにより、溶液にある程度の粘性をもたせて膜付きを良くするとともに、溶媒を少しずつ蒸発させてやることにより、均一で表面のスムーズな膜を作るためである。

【図面の簡単な説明】

【図1】接触角の焼成温度依存性を示す線図である。

【図1】

接触角の焼成温度依存性

